



## AUSLEGESCHRIFT

1 165 962

Nummer: 1 165 962

Aktenzeichen: R 21343 VI b / 48 a

Anmeldetag: 14. Juni 1957

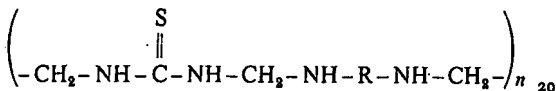
Auslegungstag: 19. März 1964

## 1

Gegenstand der Hauptpatentanmeldung sind saure Bäder zur Herstellung von einebnenden Kupferüberzügen unter Verwendung von Vorkondensaten von Thioharnstoff mit Formaldehyd zusammen mit Grundglanzern.

Es wurde gefunden, daß die Eigenschaften solcher sauren Bäder weitgehend verbessert werden können, wenn zur Vorkondensation zusammen mit Thioharnstoff ein anderer, mindestens zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthaltender Stoff verwendet wird. Solche Verbindungen müssen ebenso wie Thioharnstoff mindestens zwei  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppen aufweisen, um «eine Brücke» zwischen zwei Formaldehydmolekülen zu bilden.

So entstehen Ketten bzw. zwei- oder dreidimensional vernetzte Gebilde, die im einfachen Fall etwa folgende Struktur annehmen können:



wo — R — einen Benzol-, Naphthalin-, Diphenyl-, Anthracen-, Phenanthren-, Pyren-, Triazin- oder einen anderen heteroxyklischen aliphatischen oder einen cycloaliphatischen Rest bedeutet. Die Kondensation tritt bei etwa 110 bis 130°C ein. Das Molverhältnis zwischen Thioharnstoff und der mindestens zwei  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppen enthaltenden Verbindung, z. B. Melamin, liegt optimal bei 1:1; doch können auch andere Verhältnisse gewählt werden, z. B. 1:2. Damit wird die aggressive Wirkung des Thioharnstoffes abgeschwächt und seine Inhibition für den beschriebenen Zweck günstig abgestimmt.

Statt Melamin können auch andere, mindestens zwei  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppen enthaltende Substanzen gewählt werden, z. B. Diamino-azobenzol, Diamino-diphenylamin, Diamino-diphenylharnstoff, Diamino-stilben, Harnstoff, o-Dianisidin, o-Tolidin, Phenylendiamine, 2,4'-Diamino-diphenyl, Parafuchsin, Kongorot, Benzinidin, Guanidin, Benzinidin-2,2'-disulfonsäure, Diamino-stilben-disulfonsäure, 1,5-Naphthylendiamin-3,7-disulfonsäure, Naphthylendiamine.

In Mischkondensationsprodukten, z. B. im Thioharnstoff-Formaldehyd-Naphthylendiamin-Kondensat, ist die «Aktivität» des Thioharnstoffes durch die Anwesenheit von wenig aktiven Gruppen weitgehend abgeschwächt. Außerdem entstehen beim teilweisen Ersatz der Thioharnstoffmoleküle durch Naphthylendiaminmoleküle größere Kondensationsmoleküle, die sich für die Einebnung und deren Konstanz auch bei höheren Temperaturen besonders eignen.

Neben einer Steigerung der Einebnung durch diese Kondensationsprodukte wird außerdem eine Aus-

Saure Bäder zur Herstellung von einebnenden Kupferüberzügen

Zusatz zur Anmeldung: R 20796 VI b / 48 a —  
Auslegeschrift 1 152 863

Anmelder:

Riedel &amp; Co., Bielefeld, Wiesenstr. 23

Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Gregor Michael, Bielefeld,

Dipl.-Chem. Dr. Emil Roth,

Brackwede bei Bielefeld

## 2

breitung der Einebnung auch im Bereich niedriger Stromdichten, eine bessere Toleranz gegenüber den Konzentrationsveränderungen des Einebners im Bade und eine Erhöhung der Temperaturgrenzen für die Einebnung und den Glanz erzielt.

Es ist bekannt, daß das Kupfer, insbesondere bei hohen Temperaturen, sich sehr schlecht inhibieren läßt. Nach der Erfindung kann die Inhibition durch entsprechend große Inhibitormoleküle mit bestimmtem Kondensationsgrad unter Beibehaltung seiner «aktiven» Eigenschaften, bedingt durch  $=\text{N}-\text{C}=\text{S}$ -Gruppen, verstärkt werden. Die so aufgebauten sauren Kupferbäder liefern noch bei 35 bis 40°C glänzende, ausgezeichnete einebnende Kupferüberzüge, dagegen arbeiten die gleichen Bäder auf Formaldehyd-Thioharnstoff-Basis nur bis 25°C.

## Beispiele

1. In dem Bad folgender Zusammensetzung:

210	g/l	$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,
60	g/l	konzentrierte $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
5	g/l	Alkylpolyglykolnetzer,
0,1	g/l	Diäthylthiocarbaminbuttersäure,
0,1	g/l	$\text{HCl}$ ,
0,03	g/l	Thioharnstoff-Formaldehyd-Diamino-diphenylharnstoff-Kondensat,

erhält man bei Stromdichten von 1 bis 6 A/dm<sup>2</sup> und 15 bis 35°C auf 26 µ starken Kupferschichten Glanz und eine gute Einebnung, die die Schleifriefen des O-Schliffes vollkommen zum Verschwinden bringt.

2. Das Bad folgender Zusammensetzung:

3

- 200 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  
 90 g/l konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 8 g/l Alkylpolyglykolnetzer,  
 0,4 g/l Pyrazin-3,5-Dithioglykolsäure,  
 0,04 g/l Thioharnstoff-Formaldehyd-Diamino- 5  
                   diphenylamin-Kondensat,

zeigt bei Stromdichten von 1 bis 6 A/dm<sup>2</sup> im Tempe-  
 raturintervall 15 bis 40°C glänzende, gut einebnende  
 Kupferüberzüge. 10

4

**Patentanspruch:**

Saure Bäder zur Herstellung von einebnenden  
 Kupferüberzügen unter Verwendung von Grund-  
 glänzern und einem Vorkondensationsprodukt aus  
 Thioharnstoff und Formaldehyd nach Patent-  
 anmeldung R 20796 VI/48a, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß sie ein Vorkonden-  
 sationsprodukt aus Thioharnstoff, Formaldehyd  
 und einer Verbindung mit mindestens zwei  $\text{NH}_2$ -  
 Gruppen enthalten.